## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

2003-193233

(43) Date of publication of application: 09.07.2003

(51)Int.CI.

C23C 16/08 C23C 16/18 H01L 21/285 H01L 21/3205

(21)Application number : 2002-234273

12.08.2002

(71)Applicant: TOKYO ELECTRON LTD

(72)Inventor: OKUBO KAZUYA

TACHIBANA MITSUHIRO

HO SHIGERU SUZUKI KENJI SATO KOICHI

ISHIZUKA HODAKA

(30)Priority

(22)Date of filing:

Priority number : 2001246089

Priority date: 14.08.2001

15.10.2001

Priority country: JP

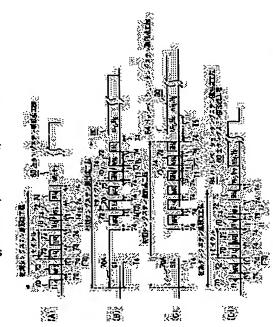
JP

### (54) METHOD FOR DEPOSITING TUNGSTEN FILM (57)Abstract:

2001317175

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for depositing a tungsten film by which the formation of voids and volcanos in sizes large enough to produce adverse effects on characteristics can be suppressed even if the diameter of a buried hole is small and burying characteristics can be improved.

SOLUTION: When depositing the tungsten film on the surface of a wafer W in a treatment vessel 22 capable of evacuation, an initial tungsten film 76 is deposited by alternately carrying out a repetition of a reducing-gasfeeding step 70 for feeding reducing gas and a tungstengas-feeding step 72 for feeding tungsten-containing gas while interposing, between both steps, a purging step 74 for performing evacuation while feeding inert gas. By this method, the initial tungsten film as a nucleation layer having high film-thickness uniformity can be deposited. Accordingly, when the main tungsten film is deposited after that, the formation of the voids and volcanos in sizes large enough to produce adverse effects on



characteristics can be suppressed even if, e.g. the diameter of the buried hole is small.

**LEGAL STATUS** 

[Date of request for examination]

19.07.2005

#### (19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2003-193233 (P2003-193233A)

(43)公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51) Int.CL'		酸別部号	<b>F</b> I		Ť	-73-1*(参考)
C 2 3 C	16/08		C 2 3 C	16/08		4K030
	16/18			16/18		4M104
H01L	21/285		H01L	21/285	С	5 F 0 3 3
	21/3205			21/88	M	

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 12 頁)

(21) 出悶番号	特度2002-234273(P2002-234273)	(71)出選人	000219967
(C1) ETHNER . 3	14 Below 20 Elio(1 2000 20 Elio)	(тушеру)	東京エレクトロン株式会社
(22) 出顧日	平成14年8月12日(2002.8.12)		東京都港区赤坂五丁目3番6号
		(72)発明者	大久保 和哉
(31)優先権主張番号	特顧2001-246089 (P2001-246089)		東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
(32) 優先日	平成13年8月14日(2001.8.14)		送センター東京エレクトロン株式会社内
(33)優先權主張国	日本(JP)	(72)発明者	立花 光博
(31)優先維主張番号	特度2001-317175 (P2001-317175)	•	東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
(32) 優先日	平成13年10月15日(2001, 10, 15)		送センター東京エレクトロン株式会社内
(33)優先權主張国	日本 (JP)	(74)代理人	100090125
			弁理士 浅井 章弘

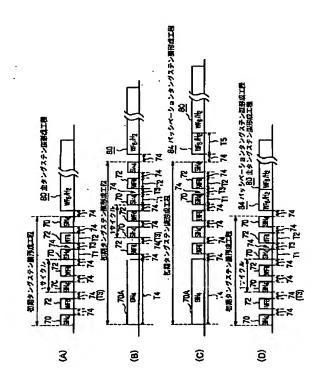
最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 タングステン膜の形成力法

#### (57)【要約】

【課題】 埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性の良好なタングステン膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 真空引き可能になされた処理容器 2 2内にて被処理体Wの表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程 7 0 と タングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程 7 2 とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程 7 4 を介在させて、交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜 7 6 を形成する。これにより、膜厚均一性の高い核付け層としての初期タングステン膜を形成することが可能となり、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程を介在させて、交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法。

【請求項2】 真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程を介在させ、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程と前記パージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法。

【請求項3】 前記繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの分圧と供給時間との積よりなるパラメータを、他の還元ガス供給工程のパラメータよりも大きくなるように設定したことを特徴とする請求項1または2記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項4】 前記繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、

還元ガスの供給時間を他の還元ガス供給工程の供給時間よりも長くなるように設定し、すべての還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項5】 前記初期タングステン膜を形成した後に、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスとを同時に供給することにより主タングステン膜を形成する主タングステン膜形成工程を行うようにしたことを特徴とする請求項1乃至4のいづれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項6】 前記初期タングステン膜を形成する工程と前記主タングステン膜を形成する工程との間に、前記タングステン含有ガスの流量比が前記主タングステン膜形成工程の場合よりも小さい状態で、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスとを同時に供給することによりパッシベーションタングステン膜を形成するパッシベー

ションタングステン膜形成工程を行うようにしたことを 特徴とする請求項5記載のタングステン膜の形成方法。

【 請求項7 】 前記初期タングステン膜の形成工程と前記パッシベーションタングステン膜形成工程とは、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に同一であることを特徴とする請求項6記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項8】 前記主タングステン膜形成工程では、前記パッシベーションタングステン膜形成工程と比較して、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に高く設定されていることを特徴とする請求項6または7記載のタングステン膜の形成方法。 【請求項9】 前記タングステン含有ガスは、WF6 ガ

【請求項9】 前記タングステン含有ガスは、WF<sub>6</sub> ガスと有機タングステンソースガスの内のいずれか1つであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項10】 前記還元ガスは、 $H_2$  ガス、シラン ( $SiH_4$ )、ジシラン( $Si_2H_6$ )、ジクロルシラン( $SiH_2Cl_2$ )、ジボラン( $B_2H_6$ )、ホスフィン( $PH_3$ )の内のいずれか1つよりなることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

【請求項11】 前記タングステン含有ガスはWF。ガスであり、前記還元ガスは、初期タングステン膜の形成工程ではSiH4 ガスであり、前記パッシベーションタングステン膜の形成工程と前記主タングステン膜形成工程ではH2 ガスであることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエハ等の 被処理体の表面にタングステン膜を形成する方法に関す る。

#### [0002]

【従来の技術】一般に、半導体集積回路の製造工程においては、被処理体である半導体ウエハ表面に配線パターンを形成するために或いは配線間等の凹部やコンタクト用の凹部を埋め込むためにW(タングステン)、WSi(タングステンシリサイド)、TiSi(チタンシリサイド)、TiSi(チタンシリサイド)、Cu(銅)、Ta2O5(タンタルオキサイド)等の金属或いは金属化合物を堆積させて薄膜を形成することが行なわれている。そして、上記した各種の薄膜の内、比抵抗が小さく、膜付け温度も小さくて済む等の理由からタングステン膜が多用されている。この種のタングステン膜を形成するには、原料ガスとしてWF6(六フッ化タングステン)を用い、これを水素、シラン、ジクロルシラン等により還元することにより、タングステン膜を堆積させている。

【0003】上記タングステン膜を形成する場合には、

密着性の向上、下層のシリコン層との反応の抑制等の理由から、ウエハ表面にTi膜、TiN膜、或いは両者の積層膜が下地膜となるバリヤ層として薄く且つ均一に形成されており、このバリヤ層上に上記タングステン膜を堆積させることになる。ここで凹部等の埋め込みを行う場合には、埋め込み性を良好にするためにシランよりも還元性が弱い水素ガスが主として用いられるが、この際、未反応のWF6ガスにより上記バリヤ層がアタックされてバリヤ層とフッ素が反応して体積的に膨張し、上方へ突状に突き出たボルケーノが発生したり、埋め込み穴にボイドが発生したりする場合がある。

【0004】これを、図13を参照して説明する。図13はボルケーノとボイドが発生している埋め込み穴を示す断面図である。半導体ウエハWの表面にコンタクトホール等の埋め込み穴2があり、この埋め込み穴2の内面を含めた表面に、例えばTi/TiN膜よりなるバリヤ層4が予め形成されている。そして、この状態でWF6ガスと $H_2$ ガスとを同時に供給してタングステン膜6を堆積させて埋め込みを行うと、WF6中のフッ素がバリヤ層中へ拡散し、特に表面部のバリヤ層4のTiとフッ素が反応することによって埋め込み穴2の近辺を基点としてタングステン膜6が突起状に堆積してその突起部の先端部がタングステン膜6の応力によってボルケーノ8が発生したり、また、埋め込み穴2内には空洞状のボイド10が発生したりする。

【0005】そして、上記ボルケーノ8等の発生を防止 するために、最初に水素ガスに代えて、これよりも還元 力の強いシランを用いて僅かな厚さ、例えば300~5 00 A程度だけタングステン膜の核付け層を形成し、そ の後、この核付け層を起点としてH2 ガスとWF6 ガス により主たるタングステン膜を堆積することも行われて いたが、この場合には、下地膜であるバリヤ層4の表面 コンタミ等によって核付け層が均一にできない場合があ った。そこで、上記核付け層を形成するに先立って、シ ランのみを単独で所定時間だけ供給してこの一部が分解 する程度の低温、例えば400℃程度でシランの反応中 間体(SiHx:x<4)をウエハ表面に吸着させ、こ れを起点として上記核付け層を成長させることも行われ ている。図14はこのような方法を用いてタングステン により埋め込み穴を埋め込む時の工程を示す図である。 【0006】まず、図14(A)に示すように、埋め込 み穴2内の内面を含んだウエハ表面全体にバリヤ層4が 形成されているウエハWに対して、シラン(SiH,) を単独で供給してウエハWの表面に上記SiH,である 反応中間体12を付着させるイニシエーション処理を行 う (図14(A)及び図14(B))。 そして、次に、 先に説明したように、所定の時間だけWFg ガスとSi H4 ガスとを、図14(C)に示すように同時に供給し て、上記反応中間体12を起点としてタングステン膜を 堆積させることにより、核付け層14を形成する(図1

4 (D))。次に、図14 (E)に示すように、WF $_6$  ガスとH $_2$  ガスとを同時に供給することにより、図14 (F)に示すように主となるタングステン膜16を堆積させて埋め込み穴を埋め込む。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記ウエハ 表面に形成されているバリヤ層4を形成する際には、こ の時のステップカバレジを上げるために一般的にはTi の有機化合物ソースを用いているが、この中に含まれる 炭素成分がバリヤ層4に含まれることになり、これが原 因となって、上記イニシエーション処理を行っても炭素 成分が露出する表面により反応中間体の付着が不均一と なって核付け層14が不均一に形成され、核付け層14 自体のステップカバレジが悪くなり、結果的に主タング ステン膜の埋め込み性が悪く、ボイド、ボルケーノ等が 形成される、といった問題があった。また、上記核付け 層14の厚さが、主たるタングステン層16を含めた全 体のタングステン膜の厚さに対して占める割合がそれ程 大きくない場合には問題は生じないが、微細化によって 主タングステン膜の厚さに対するこの核付け層14の厚 さの占める割合が無視し得なくなる程大きくなると、上 記核付け層14のステップカバレジの悪さに起因して無 視し得ない大きさのボイドが発生してしまう、といった 問題もあった。

【0008】以上のような問題は、半導体製造の微細化及び薄膜化が更に進んで埋め込み穴の内径が例えば0.2μm以下になると、特に深刻な問題となって顕在化してきた。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性の良好なタングステン膜の形成方法を提供することにある。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】請求項1に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程を介在させて、交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法である。これにより、膜厚均一性の高い核付け層としての初期タングステン膜を形成することが可能となり、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。

【0010】 請求項2に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜

を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給 工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガ ス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給し つつ真空引きするパージ工程を介在させ、前記還元ガス 供給工程と前記タングステンガス供給工程と前記パージ 工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性 ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス 供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り 返し行うようにして初期タングステン膜を形成するよう にしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法であ る。このように、還元ガス供給工程とタングステンガス 供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン 含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御す ることにより、ウエハ(被処理体)の温度や被覆される ガスの量を一定に保つことができる。この場合、例えば 請求項3に規定するように、前記繰り返される還元ガス 供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元 ガスの分圧と供給時間との積よりなるパラメータを、他 の還元ガス供給工程のパラメータよりも大きくなるよう に設定する。これにより、実質的に従来方法のイニシエ ーション処理と同様な機能を持たせて被処理体の表面に 反応中間体を付着させて表面を活性化させることが可能 となる。また、例えば請求項4に規定するように、前記 繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供 給工程において、還元ガスの供給時間を他の還元ガス供 給工程の供給時間よりも長くなるように設定し、すべて の還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程とパー ジ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活 性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガ ス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰 り返し行うようにして初期タングステン膜を形成する。 このように、最初の還元ガス供給工程が従来方法のイニ シェーション処理と同様な機能を果たし、且つ、還元ガ スとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定に なるように制御することにより、ウエハ(被処理体)の 温度や被覆されるガスの量を一定に保つことができる。 請求項5に規定するように、前記初期タングステン膜を 形成した後に、前記タングステン含有ガスと前記還元ガ スとを同時に供給することにより主タングステン膜を形 成する主タングステン膜形成工程を行うようにする。こ れにより、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に 悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノ の発生を抑制でき、埋め込み特性を改善することができ

【0011】この場合、例えば請求項6に規定するように、前記初期タングステン膜を形成する工程と前記主タングステン膜を形成する工程との間に、前記タングステン含有ガスの流量比が前記主タングステン関形成工程の場合よりも小さい状態で、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスとを同時に供給することによりパッシベー

ションタングステン膜を形成するパッシベーションタン グステン膜形成工程を行うようにする。これにより、上 記パッシベーションタングステン膜が、いわゆるパッシ ベーション膜として機能し、初期タングステン膜の厚み が薄い場合、主タングステン膜を形成する際にWF。の アタックによってボルケーノを発生させるのでパッシベ ーションタングステン膜を形成することで、初期タング ステン膜が保護され、より一層、埋め込み特性を改善す ることが可能となる。この場合、例えば請求項7に規定 するように、前記初期タングステン膜の形成工程と前記 パッシベーションタングステン膜形成工程とは、プロセ ス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が 実質的に同一である。また、例えば請求項8に規定する ように、前記主タングステン膜形成工程では、前記パッ シベーションタングステン膜形成工程と比較して、プロ セス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方 が実質的に高く設定されている。

【0012】また、例えば請求項9に規定するように、前記タングステン含有ガスは、 $WF_6$  ガスと有機タングステンソースガスの内のいずれか1つである。また、例えば請求項10に規定するように、前記還元ガスは、 $H_2$  ガス、シラン( $SiH_4$ )、ジシラン( $Si_2H_6$ )、ジクロルシラン( $SiH_2Cl_2$ )、ジボラン( $B_2H_6$ )、ホスフィン( $PH_3$ )の内のいずれか1つよりなる。また、例えば請求項11に規定するように、前記タングステン含有ガスは $WF_6$  ガスであり、前記還元ガスは、初期タングステン膜の形成工程では $SiH_4$  ガスであり、前記パッシベーションタングステン膜の形成工程と前記主タングステン膜形成工程では $H_2$  ガスである。

#### [0013]

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るタングステ ン膜の形成方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述す る。図1は本発明に係るタングステン膜の形成方法を実 施する熱処理装置を示す断面構成図、図2は各ガスの供 給態様を示す図、図4は半導体ウエハの表面に堆積した タングステン膜の一例を示す拡大断面図、図5は半導体 ウエハの表面に堆積したタングステン膜の他の一例を示 す拡大断面図である。まず、本発明方法を実施する熱処 理装置について説明すると、この熱処理装置20は、例 えば断面が略円筒形状のアルミニウム製の処理容器22 を有している。この処理容器22内の天井部には流量制 御された処理ガスとして例えば各種の成膜ガスやキャリ アガス等を、選択的に導入するためのシャワーヘッド部 24がOリング等のシール部材26を介して設けられて おり、この下面に設けた多数のガス噴射口28から処理 空間Sに向けて成膜ガスを噴射するようになっている。 尚、このシャワーヘッド部24内には、複数の拡散孔2 5を有する1枚、或いは複数枚の拡散板27を設けて、 ここに導入されたガスの拡散を促進するようにした構造 のものもある。

【0014】この処理容器22内には、処理容器底部より起立させた円筒状のリフレクタ30上に、例えばし字状の3本の保持部材32(図1では2本のみ記す)を介して被処理体としての半導体ウエハWを載置するための載置台34が設けられている。この載置台34の下方には、複数本、例えば3本のし字状のリフタピン36(図示例では2本のみ記す)が上方へ起立させて設けられており、このリフタピン36の基部は、上記リフレクタ30に形成した縦長挿通孔(図示せず)を挿通して、リング部材38に共通に接続されている。そして、このリング部材38に共通に接続されている。そして、このリング部材38を処理容器底部に貫通して設けられた押し上げ棒40により上下動させることにより、上記リフタピン36を載置台34に貫通させて設けたリフタピン孔42に挿通させてウエハWを持ち上げ得るようになっている

【0015】上記押し上げ棒40の容器底部の貫通部には、処理容器22において内部の気密状態を保持するために伸縮可能なベローズ44が介設され、この押し上げ棒40の下端はアクチュエータ46に接続されている。また、処理容器22の底部の周縁部には、排気口48が設けられ、この排気口48には図示しない真空ボンプに接続された排気通路50が接続されており、処理容器22内を所定の真空度まで真空引きし得るようになっている。また、処理容器22の側壁には、ウエハを搬出入する際に開閉されるゲートバルブ52が設けられる。図示しないが、処理容器22内には圧力を測定する真空計(Capamanometor)が設けられており、排気通路50には処理容器22内の圧力を調整する圧力調節弁(Auto Pressure Control Valve)が設けられている。

【0016】また、載置台34の直下の処理容器底部には、石英等の熱線透過材料よりなる透過窓54が0リング等のシール部材56を介して気密に設けられており、この下方には、透過窓54を囲むように箱状の加熱室58が設けられている。この加熱室58内には加熱手段として例えば複数の加熱ランプ60が反射鏡も兼ねる回転台62に取り付けられており、この回転台62は、回転軸を介して加熱室58の底部に設けた回転モータ64により回転される。従って、この加熱ランプ60より放出された熱線は、透過窓54を透過して薄い載置台34の下面を照射してこれを加熱し、更にこの載置台34上のウエハWを間接的に加熱し得るようになっている。このように加熱ランプ60を用いることによって、ウエハWの昇温速度を非常に速くすることができる。

【0017】次に、以上のように構成された装置を用いて行われる本発明方法について説明する。まず、処理容器22の側壁に設けたゲートバルブ52を開いて図示しない搬送アームにより処理容器22内にウエハWを搬入し、リフタピン36を押し上げることによりウエハWを

リフタピン36側に受け渡す。そして、リフタピン36を、押し上げ棒40を下げることによって降下させ、ウエハWを載置台34上に載置する。このウエハWの表面には、埋め込み穴2の内面も含めて前工程にてすでに下地膜としてTi/TiN膜のようなバリヤ層4が形成されている(図14(A)参照)。

【0018】次に、図示しない処理ガス源から処理ガス として所定の成膜ガスやキャリアガス等を、後述するよ うなガス供給態様でシャワーヘッド部24へ所定量ずつ 供給して、これを下面のガス噴射孔28から処理容器2 2内へ略均等に供給する。これと同時に、排気口48か ら内部雰囲気を吸引排気することにより処理容器22内 を所定の圧力に真空引きしつつ、且つ載置台34の下方 に位置する加熱手段の各加熱ランプ60を回転させなが ら駆動し、熱エネルギを放射する。放射された熱線は、 透過窓54を透過した後、載置台34の裏面を照射して これを加熱する。この載置台34は、前述のように例え ば1mm程度と非常に薄いことから迅速に加熱され、従 って、この上に載置してあるウエハWを迅速に所定の温 度まで加熱することができる。供給された成膜ガスは所 定の化学反応を生じ、タングステン膜の薄膜がウエハ表 面の全面に堆積して形成されることになる。

【0019】ここで、図2を参照して各ガスの供給態様を具体的に説明する。図2では3種類のガス供給態様が示されており、各態様において、キャリアガスとして例えばAr、 $N_2$  ガスが、流量を一定にして、或いは必要に応じて流量を変えながら、連続的に供給されている。また、同様に、処理容器22内も、一連の工程の間、連続的に真空引きされている。ここでは、タングステン含有ガスとしてはWF $_6$  ガスを用い、還元ガスとしてはH $_2$  ガス、或いはこのH $_2$  ガスよりも還元力の強いSiH $_4$  ガスを用いている。

【0020】まず、図2(A)に示すガス供給態様は、 還元ガスであるSiH, ガスを供給する還元ガス供給工程70とタングステンガスであるWF。ガスを供給する タングステンガス供給工程72とを、これらの両工程の間に不活性ガスとしてのキャリアガスを供給しつつ真空 引きするパージ工程74を介在させて、交互に複数回繰り返し行うようにして初期タングステン膜76(図4参照)を形成している。すなわち、SiH, ガスの供給とWF。ガスの供給を交互に繰り返し行い、それらの繰り返し工程の間にパージ工程74を介在させることにより、初期タングステン膜形成工程を行う。そして、この初期タングステン膜形成工程の最後は還元ガス供給工程70で終了している。この点は、図2(B)~図2

(D) においても同じである。このようにして、初期タングステン膜76を形成したならば、次に、還元ガスとして今度は $SiH_4$  ガスに代えて $H_2$  ガスを用い、この $H_2$  ガスとタングステン含有ガスである $WF_6$  ガス、その他の不活性ガス、例えばAr、 $N_2$  ガスとを同時に供

給することにより主タングステン膜78を形成する主タングステン膜形成工程80を行い、埋め込み穴2を主タングステン膜78で完全に埋め込む。

【0021】ここで、初期タングステン膜形成工程にお いて、或る還元ガス供給工程70から次の還元ガス供給 工程70までの期間を1サイクルとすると、図2(A) の場合には3サイクル行っているが、このサイクル数は 特に限定されない。ここで、各還元ガス供給工程70の 期間T1、及び各タングステンガス供給工程72の期間 T2はそれぞれ1~30秒で、好ましくは3~10秒で あり、また、パージエ程74の期間T3は0~30秒 で、好ましくは0~10秒である。また、上記パージエ 程は、真空引きのみを行なうようにしてもよい。好まし くは、還元ガス供給工程70とタングステンガス供給工 程72とパージ工程74を通して還元ガスとタングステ ン含有ガスと不活性ガスの全圧(Total Pres sure) が一定になるように制御する。ガスの全圧を 一定にすることにより、ウエハ(被処理体)の温度や被 覆されるガスの吸着量を一定に保つことができるからで ある。前記ガスの全圧の制御は、処理容器22に取り付 けられた真空計によって処理容器22内の圧力を測定 し、その圧力が一定になるように排気通路50に取り付 けられた圧力調節弁を調整することにより行なう。ここ で、パージ工程74の時間について評価を行ったので、 その結果について説明する。図3は、処理容器内におけ るシラン(SiH。)の分圧の分布状態を示す図であ り、図3(A)はシャワーヘッド部24内に拡散板27 を設けている場合を示し、図3(B)はシャワーヘッド 部24内に拡散板を設けていない場合を示す。図中、横 軸は、ウエハ中心からの半径方向への距離を表してい る。ここでは、SiH。の供給停止の直後、数秒(0~ 3秒)のパージを行った時のウエハ上の残留SiH。の 分圧を測定している。図3から明らかなように、シャワ ーヘッド部内に分散板を設けた方(図3(A))が早目 に低い分圧となり、図3(A)に示す場合には、略1. 5秒程度のパージ工程を行うことでSiH。の分圧を1 ×10-1Pa程度まで低下させることができ、また、図 3(B)に示す場合は略3秒程度のパージ工程を行うこ とでSiH。の分圧を1×10-1Pa程度まで低下させ ることができることが判明する。従って、シャワーヘッ ド部の構造に関係なく、少なくとも3秒程度のパージエ 程を行えば、残留シランの分圧を略ゼロにして気相反応 による影響を無視することが可能となる。また、図2に 戻って、ここでのSiH。ガスやWF。ガスの流量は比 較的少量にしてそれらの分圧比を小さくする。更には、 プロセス温度も例えば200~500℃で、好ましくは 250~450℃と、低めに設定する。また、初期タン グステン膜の1サイクルの膜厚は1~50Åで、好まし くは3~20人が形成される。また、主タングステン膜 形成工程80の時間は形成すべき膜厚に依存する。ここ

ではWF<sub>6</sub> ガスの流量、 $H_2$  ガスの流量を共に多くし、且つプロセス圧力、プロセス温度も少し上げて成膜レートを大きく設定する。

【0022】これにより、ウエハWの表面には、初期タ ングステン膜76が比較的均一に且つ良好に付着して堆 積することになる。この初期タングステン膜76は、図 14(C)中の核付け層14として機能するものであ り、従って、この上に主タングステン膜78を埋め込み 性が良好な状態で堆積させることが可能となる。また、 図2(B)に示すガス供給態様は、上記図2(A)に示 すガス供給態様の内で、繰り返される還元ガス供給工程 の内の最初の還元ガス供給工程70Aにおいて、還元ガ スの分圧(Torr)と供給時間(sec)との積より なるパラメータを、他の還元ガス供給工程70の上記パ ラメータ (Torr·sec)よりも大きくなるように 設定している。 ここでは、 このSiH。 ガスの流量を変 えないで最初の還元ガス供給工程70Aの期間T4を長 く、例えば1~120秒で好ましくは30~90秒行う ことによってパラメータ(Torr·sec)値を大き くしている。

【0023】このように、最初のSiH。ガスの供給工程のみを例えば長く行うことによって、先に図14

(B)を参照して説明したように、ウエハWの表面に対 してイニシエーション処理が行われることになって、こ の表面にSiHxである反応中間体が付着することにな る。従って、この上に堆積されることになる上記初期タ ングステン膜76を一層膜厚の均一性良く形成すること が可能となる。また、図2(C)に示すガス供給態様で は、上記図2(B)に示す供給態様の中で、主タングス テン膜形成工程80の直前に、パッシベーションタング ステン膜82 (図5参照)を形成するパッシベーション タングステン膜形成工程84を行っている。このパッシ ベーションタングステン膜形成工程84では、主タング ステン膜形成工程80と同じガス種、すなわちWF。ガ スとH2ガスとを用いており、ただし、タングステン含 有ガスの流量比を、主タングステン膜形成工程80の場 合よりも小さく設定している。このパッシベーションタ ングステン膜形成工程84の期間T5は、例えば3~9 0秒で好ましくは10~60秒である。また、図2

(D) に示すガス供給形態では、上記図2(A) に示す 供給形態の中で、主タングステン膜形成工程80の直前 に連続するようにパッシベーションタングステン膜形成 工程84を行っている。

【0024】このように、このパッシベーションタングステン膜が、いわゆるパッシベーション膜として機能し、これにより、主タングステン膜を形成する際のWF。のFの拡散によるTi膜へのダメージを抑制し、より一層、埋め込み特性を改善することが可能となる。ここで、図2(C)のガス供給取様における、各プロセス条件について説明する。最初の還元ガス供給工程70Aに

おけるガス比、SiH。/キャリアガス=90sccm/8550sccmであり、プロセス圧力は80Torr(10640Pa)、プロセス時間T4は60秒である。この時のプロセス温度に関して、上限値はボルケーノの発生を回避したり、ステップカバレジの向上を考慮して200~500℃で好ましくは250~450℃である。また、この時のSiH。ガスの分圧と供給時間との積のパラメータ(Torr・sec)に関して、ボルケーノの発生を回避するために10~300(Torr・sec)、好ましくは30~200(Torr・sec)である。

【0025】初期タングステン形成工程において、第2 回以降の還元ガス供給工程70におけるガス比、SiH 4 /キャリアガス=90sccm/3900sccm、 期間T1は5秒であり、プロセス圧力は7.5Torr (998Pa)、プロセス温度は200~500℃で、 好ましくは250~450℃である。この時の上記パラ メータに関して、膜厚を飽和させる必要性から0.1~ 10 (Torr·sec)で、好ましくは0.2~5 (Torr·sec)である。また、タングステンガス 供給工程72におけるガス比、WF。/キャリアガス= 30sccm/3900sccm、期間T2は5秒であ り、プロセス圧力は7.5Torr(998Pa)、プ ロセス温度は200~500℃で、好ましくは250~ 450℃である。この時の上記パラメータ (WF<sub>6</sub> ガス の分圧×供給時間)に関しては、ボルケーノの発生を回 避するために膜厚を飽和させる必要性から0.01~ 0.6 (Torr·sec) で、好ましくは0.04~ 0.5 (Torr·sec) である。

【0026】ここで、還元ガス供給工程70及びタング ステンガス供給工程72について細部に説明すると、図 6は略280℃におけるシランのパラメータ (Torr ・sec)と1サイクル当たりに形成される膜厚との関 係を示すグラフであり、パラメータが0.2以上では膜 厚は略飽和しているのに対して、0.2よりも小さいと 膜厚はパラメータの大きさに依存するが、全体として所 定の厚さの初期タングステン膜76を形成するために は、1サイクルで形成できる膜厚を安定化させる範囲で あれば、パラメータを0.1~10、好ましくは0.2 ~5に設定することにより、種々のプロセス条件の範囲 で膜厚は飽和して安定化させることができる。 図7は略 280℃におけるWF。のパラメータ(Torr·se c)と1サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示 すグラフであり、パラメータが0.04以上では膜厚が 略飽和しているのに対して、0.04よりも小さいと膜 厚はパラメータの大きさに依存するが、上記したよう に、1サイクルで形成される膜厚を安定化させるために は、パラメータを0.01~10、好ましくは0.04 ~5に設定する。また、図8はガス供給の1サイクル当 たりに形成される膜厚の温度依存性を示すグラフであ

る。ここでは、SiH,とWF。とを交互に90回(9 0サイクル)供給した場合の1サイクル当たりの膜厚を 示している。また、横軸には、実際のウエハ温度をとっ ている。このグラフから明らかなように、ウエハ温度が 100℃以下ではW膜が堆積されず、200~300℃ まではW膜の成膜速度は、温度の上昇と共に緩やかに増 大し、その後、300℃以上では温度の上昇と共に、成 膜速度は急激に増大していることが判明する。従って、 ウエハ温度(プロセス温度よりもやや低い)は、膜厚の 観点からは100℃以上に設定するのがよいことが判 る。また、図9はWF。ガスのパラメータ(Torr· sec)と1セル当たりのボルケーノの発生個数との関 係を示したグラフである。ここで1セルとは約5万個の コンタクトホールが含まれる集合体をいう。このグラフ によれば、パラメータが0.5以下ではボルケーノの発 生はゼロであるが、0.5よりも大きくなると、発生す るボルケーノの数が略比例的に増加するが、種々のプロ セス条件の範囲でWF。ガスのパラメータは、O. O1 ~0.6で、好ましくは0.04~0.5である。この 初期タングステン膜76の厚さは、埋め込み穴2の内径 にもよるが、例えば10~200 A程度であり、好まし くは20~150 Å程度である。

【0027】次に、パッシベーションタングステン膜形 成工程84においては、ガス比、WF。/H2/キャリ 773 = 15 sccm/1800 sccm/3600 sccmであり、プロセス圧力は7.5Torr(998 Pa)、プロセス温度は200~500℃で、好ましく は250~450℃、プロセス時間T5は3~90秒 で、好ましくは10~60秒である。この時のWF。ガ スの分圧はボルケーノの発生を回避する上から0.00 1~0.5Torr(66.5Pa)で、好ましくは 0.005~0.2Torr(26.6Pa)である。 従って、パッシベーションタングステン膜形成工程は、 反応律速の範囲内でWF。の流量を低くして形成するの が効果的である。また、パッシベーションタングステン 膜82の厚さは、埋め込み穴2の内径にもよるが、ボル ケーノの発生を回避すると共に或る程度以上のステップ カバレジを得るために、10~200Å程度、好ましく は20~150Å程度の範囲内に設定するのがよい。ま た、このパッシベーションタングステン膜形成工程84 では、先の初期タングステン膜形成工程と比較して、プ ロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一 方を実質的に同一に設定する。これにより、両工程間の 移行を円滑に、且つ短時間で行うことができる。

【0028】また、主タングステン膜形成工程80においては、ボルケーノの発生を回避しつつ或る程度以上のステップカバレジ及び成膜レートを得るためにガス比、 $WF_6/H_2/キャリアガス=90sccm/750sccm/3000sccmであり、プロセス圧力は40Torr(5320Pa)、プロセス温度は300~5$ 

00℃で、好ましくは350~450℃である。ここで、プロセス圧力は、ボルケーノの発生を回避するために、20~200Torr(2660~26600Pa)の範囲内、プロセス温度の上限値は、ボルケーノの発生を回避しつつ或る程度以上のステップカバレジ及び成膜レートを得るために300~500℃で、好ましくは350~450℃程度である。また、WF6がスの分圧に関しては、下限値はステップカバレジを或る程度高くするために0.4Torr(53Pa)程度であり、上限値はボルケーノの発生を回避するためにプロセス圧力が40Torr以下の時には2.0Torr(266Pa)程度である。更には、WF6/H2のガス比に関しては、ステップカバレジを或る程度高くし、ボルケーノを回避する上で0.01~1で、好ましくは0.1~0.5である。

【0029】また、この主タングステン膜形成工程80 では、パッシベーションタングステン膜形成工程84と 比較して、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくと もいずれか一方を実質的に高く設定する。これにより、 主タングステン膜形成工程80における成膜レートを上 げるようにする。特に、ここでは、両工程間において、 プロセス温度を350℃から400℃まで上昇させてい るが、この温度上昇期間においてもタングステン膜を形 成させて、処理速度を上げるのがよい。図2(C)に示 すような本発明方法を用いて実際に埋め込みを行った 所、図10に示すような結果を得た。図10は本発明方 法と従来方法により埋め込まれた埋め込み穴の断面を示 す写真であり、図10(A)に示す従来方法の場合に は、埋め込み穴中にボイドが発生して好ましくない結果 であるが、図10(B)に示す本発明の方法の場合に は、埋め込み穴中にボイドが発生しておらず、良好な埋 め込み特性を得ることができた。尚、この時の埋め込み 穴の内径はO.13μmであった。従って、微細ホール が0.13μm以上の場合は特に効果がある。更に0. 13μm以下の微細ホールにも有効であった。

【0030】また、膜厚を100Åと300Åとに変えて成膜した時のタングステン膜表面を電子顕微鏡で観察して表面粗さを測定したところ、従来のCVD法で成膜した場合には、表面粗さは膜厚が100Åから300Åに増加するに従って増大していた。これに対して、本発明方法の場合には、表面粗さは膜厚によらずに略安定して滑らかな表面を保っていることが判明した。この時、併せて抵抗値も測定したので、その評価結果について図11を参照して説明する。図11はタングステン膜の抵抗値の温度依存性を示すグラフである。図中、aは従来のCVD法(プロセス温度≒400℃)によるタングステン膜を示し、bはプロセス温度280℃の本発明方法によるタングステン膜を示し、cはプロセス温度380℃の本発明方法によるタングステン膜を示す。このグラフから明らかなように、本発明方法による膜b、cは従

来のCVD法で形成された膜aと比べて約2~4倍高い 抵抗値を有することがわかる。これは、本発方法により 形成された膜b、cの結晶子の大きさが従来方法の場合 よりも2~4倍小さいためと考えられる。また、本発明 方法により形成された膜b、cでも、より高い温度で形 成された膜程高い抵抗値を有することか判る。これは、 高温で形成された膜ほど高濃度のSiを含有するためと 考えられる。そして、最後に、ウエハ表面において拡散 したF(フッ素)濃度の評価を行ったので、その評価結 果について説明する。図12はウエハ表面のF濃度(拡 散量)プロファイルを示すグラフである。ここではW膜 (タングステン膜) よりも下方に向けて、TiN膜、T i膜、SiO。膜が順次形成されているウエハを用いて いる。このグラフから明らかなように、本発明方法のW 膜中のF濃度は1×10<sup>17</sup>atms/ccであり、従来 のCVD法によるW膜中のF濃度は3×10<sup>17</sup> atms /ccあって、本発明のW膜中のFの拡散量が略1/3 程度に抑制されており、これにより高いバリア性を有す ることが確認できた。

【0031】上記実施例では、還元ガスとして水素とシ ランを用いたが、これに代えて、ジシラン(Si。H 。)、ジクロルシラン (SiH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>)、ジボラン (B<sub>2</sub> H<sub>6</sub>)、ホスフィン(PH<sub>3</sub>)等を用い、これら を適宜組み合わせてもよい。この場合、主タングステン 膜形成工程80よりも、初期タングステン膜形成工程に おいて、より還元力の大きなガスを用いるのがよい。更 には、上記初期タングステン膜形成工程、パッシベーシ ョンタングステン膜形成工程及び主タングステン膜形成 工程において、同一の還元ガスを用いてもよい。また、 ここでは初期タングステン膜形成工程にSiH4を用い たが、これに代えてプラズマを利用して、或いは紫外線 を利用して発生させたH2 ラジカル(活性種)を用いて もよい。また、タングステン含有ガスとしてはWF。ガ スに限定されず、有機系のタングステンソースガスを用 いてもよい。また、本実施例では、被処理体として半導 体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、 LCD基板、ガラス基板等にも適用できるのは勿論であ る。

#### [0032]

【発明の効果】以上説明したように、本発明のタングステン膜の形成方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。請求項1に係る発明によれば、膜厚均一性の高い核付け層としての初期タングステン膜を形成することができ、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。請求項2に係る発明によれば、還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になる

ように制御することにより、ウエハ(被処理体)の温度 や被覆されるガスの量を一定に保つことができる。請求 項3に係る発明によれば、実質的に従来方法のイニシエ ーション処理と同様な機能を持たせて被処理体の表面に 反応中間体を付着させて表面を活性化させることができ る。請求項4に係る発明によれば、最初の還元ガス供給 工程が従来方法のイニシェーション処理と同様な機能を 果たし、且つ、還元ガスとタングステン含有ガスと不活 性ガスの全圧が一定になるように制御することにより、 ウエハ (被処理体) の温度や被覆されるガスの量を一定 に保つことができる。 請求項5、7~11に係る発明に よれば、半導体デバイスの微細化が進む上で例えば埋め 込み穴の径が0.1μm以下と小さくなっても、特性に 悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノ の発生を抑制でき、埋め込み特性を改善することができ る。請求項6に係る発明によれば、パッシベーションタ ングステン膜が、いわゆるパッシベーション膜として機 能し、より一層、埋め込み特性を改善することができ る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るタングステン膜の形成方法を実施 する熱処理装置を示す断面構成図である。

【図2】各ガスの供給態様を示す図である。

【図3】処理容器内におけるシラン(SiH<sub>4</sub>)の分圧の分布状態を示す図である。

【図4】半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜 の一例を示す拡大断面図である。

【図5】半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜 の他の一例を示す拡大断面図である。

【図6】シランのパラメータ(Torr・sec)と1 サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示すグラフ である。

【図7】WF<sub>6</sub> のパラメータ(Torr·sec)と1

サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示すグラフである。

【図8】ガス供給の1サイクル当たりに形成される膜厚の温度依存性を示すグラフである。

【図9】 $WF_6$  ガスのパラメータ(Torr·sec)と1セル当たりのボルケーノの発生個数との関係を示したグラフである。

【図10】本発明方法と従来方法により埋め込まれた埋め込み穴の断面を示す図面代用写真である。

【図11】タングステン膜の抵抗値の温度依存性を示す グラフである。

【図12】ウエハ表面のF濃度(拡散量)プロファイルを示すグラフである。

【図13】ボルケーノとボイドが発生している埋め込み 穴を示す断面図である。

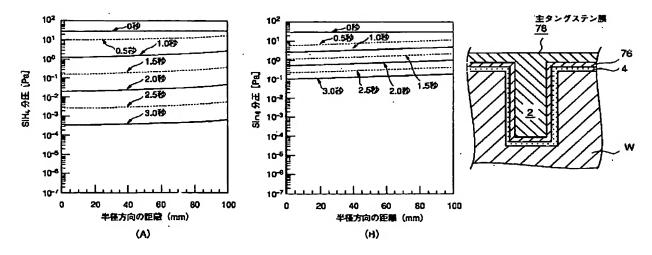
【図14】 タングステンにより埋め込み穴を埋め込む時の工程の一例を示す図である。

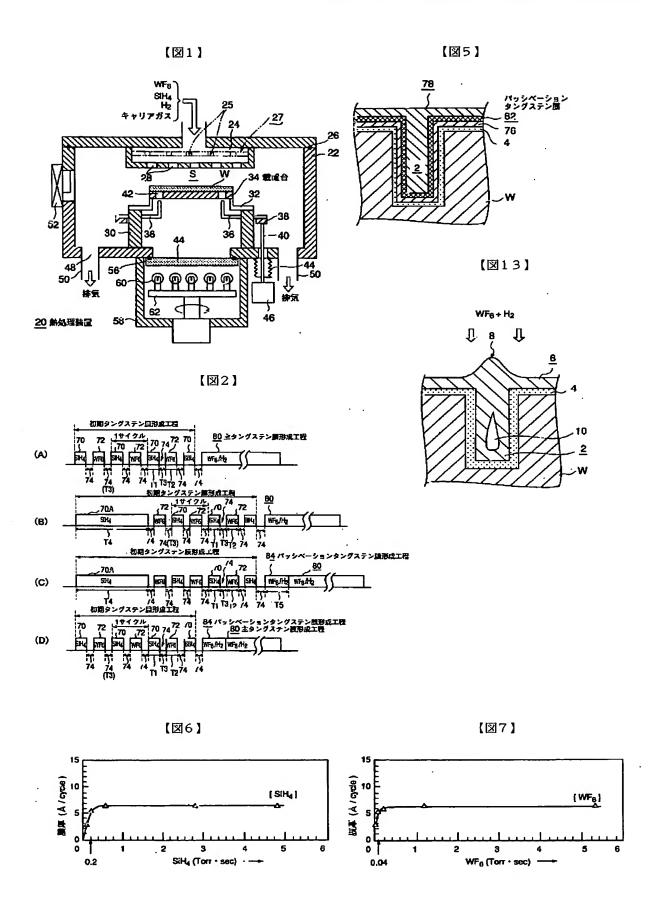
【符号の説明】

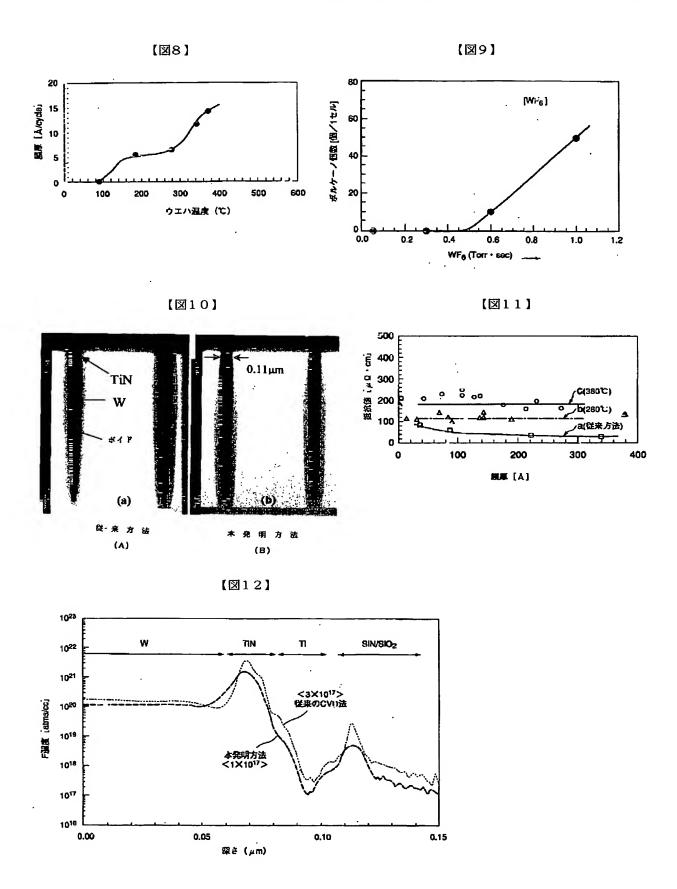
- 2 埋め込み穴
- 4 バリヤ層
- 20 熱処理装置
- 22 処理容器
- 24 シャワーヘッド部
- 60 加熱ランプ
- 70 還元ガス供給工程
- 72 タングステンガス供給工程
- 74 パージ工程
- 76 初期タングステン膜
- 78 主タングステン膜
- 80 主タングステン膜形成工程
- 82 パッシベーションタングステン膜
- 84 パッシベーションタングステン膜形成工程
- W 半導体ウエハ(被処理体)

【図3】

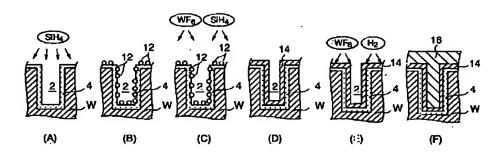
【図4】







#### 【図14】



#### フロントページの続き

(72)発明者 方 成

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 鈴木 健二

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 佐藤 耕一

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 石塚 穂髙

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA04 AA06 AA07 AA08

- AA11 AA17 BA20 CA04 CA12 FA10 JA05 JA09 JA10

4M104 BB14 BB18 BB30 DD45 FF16

FF22

5F033 HH18 HH19 HH33 JJ18 JJ19 JJ33 MM01 MM12 MM13 NN06 NN07 PP04 PP06 PP33

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:					
☐ BLACK BORDERS					
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES					
☐ FADED TEXT OR DRAWING					
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING					
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES					
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS					
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS					
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT					
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY					

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.